

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 40 40 475 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 40 40 475.7  
㉑ Anmeldetag: 18. 12. 90  
㉒ Offenlegungstag: 4. 7. 91

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 07 F 9/165  
C 02 F 1/62  
C 02 F 1/24  
// B01F 17/16, B01D  
19/04

DE 40 40 475 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1

23.12.89 DE 39 42 869.9

⑦1 Anmelder:

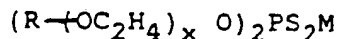
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:

Edelmann, Gerhard, Dr., 6238 Hofheim, DE;  
Schimmel, Günter, Dr., 5042 Erfstadt, DE; Svava,  
Jürgen, Dr., 5000 Köln, DE; Ulrichs, Klaus, Dr., 4200  
Oberhausen, DE; Wolstein, Friedrich, Dr., 4300  
Essen, DE

⑤4 Neue Dithiophosphorsäureester und deren Verwendung zur Fällung und Flotation von Schwermetallen aus Abwässern

⑤7 Neue Dithiophosphorsäureester der Formel



worin

R verzweigtes C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder verzweigtes C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl  
und

x eine Zahl von 0-6 und

M Wasserstoff, ein Natriumkation, Kaliumkation oder Ammonium bedeuten.

Diese Verbindungen werden besonders zur Fällung und Flotation von Schwermetallionen aus Abwässern eingesetzt.

DE 40 40 475 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Dithiophosphorsäureester und deren Verwendung zur Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern. Es ist allgemein bekannt, daß gelöste Schwermetalle, insbesondere Nickel und Cadmium, in den Kläranlagen nur in geringen Mengen zurückgehalten werden und auf diese Weise die Vorfluter belasten.

Zur Entfernung von Schwermetallen, insbesondere von Cadmium, aus wäßrigen Lösungen gibt es verschiedene Möglichkeiten wie Elektro-Dialyse oder -Deposition, Extraktion, Zementation, Ionenaustausch usw. Diesen Verfahren ist gemeinsam, daß sie in der Anwendung sehr teuer und nur in konzentrierten Lösungen praktisch einsetzbar sind. Für die kostengünstige Entfernung von Schwermetallen aus verdünnten Lösungen, wie z. B. Abwässer, gibt es ferner die Möglichkeit der Fällung als schwerlösliche Schwermetallverbindungen.

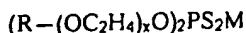
Beispielsweise ist die Fällung als Schwermetallhydroxide bei einigen Schwermetallen möglich, bei Cadmium jedoch äußerst problematisch. Die wäßrigen Lösungen müssen zur Fällung stark alkalisch sein ( $\text{pH} > 9$ ) und das voluminös ausfallende Cadmiumhydroxid ist nur schwer filtrierbar. Daher sind in letzter Zeit Komplexverbindungen synthetisiert worden, die nicht nur wasserlösliche Cadmiumverbindungen, sondern auch Verbindungen vieler Schwermetalle, insbesondere von Kupfer, Zink, Quecksilber und Nickel fällen.

Beispielsweise wird in dem US-Patent 46 34 580 ein Verfahren beschrieben, um Cadmium in Anwesenheit von löslichen Eisenverbindungen aus Phosphorsäure zu fällen. In diesem Verfahren werden als Cadmium-"Collector" Ester der Dithiophosphorsäure eingesetzt.

Durch Nacharbeitung des US-Patentes wurde nun gefunden, daß die Cadmiumkomplexe der Dithiophosphorsäureester nur in der Entspannungsflotation aus Phosphorsäure, jedoch nicht aus einer wäßrigen Lösung ohne Phosphorsäure entfernbar waren. Unter diesen Bedingungen waren die beschriebenen Komplexe löslich bzw. bei Verwendung der niederen Alkohole bis ca.  $\text{C}_5$  als Esterkomponente zersetzten sich die Komplexe unter Erzeugung von Schwefelwasserstoff.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Isomeren der höheren Alkohole als Esterkomponente der Dithiophosphorsäureester nicht nur in wäßrigen Lösungen stabiler sind und die Löslichkeit der Schwermetallkomplexe stärker erniedrigen als die Ester der linearen Alkohole, sondern daß auch die Flotierbarkeit der Schwermetallkomplexe gesteigert wird. Ferner wurde gefunden, daß mit zunehmender Entfernung der Kohlenstoffseitenkette am Alkohol von der Esterbindung die Flotierbarkeit zunimmt.

Gegenstand der Erfindung sind neue Dithiophosphorsäureester der Formel



worin

R verzweigtes, vorzugsweise endverzweigtes  $\text{C}_9-\text{C}_{18}$ -Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ -Alkyl, oder verzweigtes, vorzugsweise endverzweigtes  $\text{C}_9-\text{C}_{18}$ -Alkenyl, vorzugsweise  $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ -Alkenyl und M Wasserstoff, ein Natriumkation, Kaliumkation oder Ammonium und

X eine Zahl von 0 bis 6, vorzugsweise von 0 bis 4, bedeuten, die zur Fällung und Flotation von Schwermetallionen, vorzugsweise Cadmium, Zink, Kupfer, Nickel

und Arsen aus Abwässer verwendet werden. Die Seitenketten der verzweigten Alkohole bestehen im allgemeinen aus einer Methyl- und/oder Ethylgruppe.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach bekannten Verfahren durch Reaktion von Phosphorpentasulfid mit den Alkoholen der Formel  $\text{R}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$  bei 30 bis 60°C in Abwesenheit von Lösemitteln.

In der Praxis werden die Dithiophosphorsäureester als Fällmittel bzw. Flotationssammler entweder als reine Verbindungen, oder auch im verunreinigten Zustand verwendet. Üblicherweise werden wenigstens 2 Mol vorzugsweise 3–10 Mol des Esters pro Mol eines zweiwertigen Schwermetallions wie z. B. Cadmium eingesetzt. Nach einem allgemein bekannten Verfahren wird anschließend ein Gas, z. B. Luft oder ein Inertgas wie Stickstoff in die Lösung eingeblasen und der entstehende schwermetallhaltige Schaum separiert und isoliert. Zur Kontrolle der Schaumbildung und Schaumseparation werden üblicherweise Schäumer, wie Cetylmethylammoniumbromid, aber auch Anti-Schäumer wie Sulfonsäuren oder Ölsäuren eingesetzt.

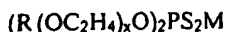
Der technische Fortschritt der erfindungsgemäßen Verbindungen ist nicht nur eine gegenüber dem Stand der Technik erhöhte Schwerlöslichkeit der Schwermetallkomplexe, sondern auch eine deutliche erhöhte Flotierbarkeit der Komplexe. Dies was deshalb so überraschend, da man zur Entfernung von Schwermetallen aus wäßrigen Lösungen nach dem Stand der Technik nach Verbindungen gesucht hat, die mit Schwermetallen wasserunlösliche Komplexe bilden. Die Tatsache, daß diese Komplexe zur vollständigen Entfernung auch gut flotierbar sein müssen, blieb bis heute unberücksichtigt. Schwerlöslichkeit und gute Flotierbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen führen somit zu einer Verringerung des Gehalts an Schwermetallen in Abwässer von über 95%.

#### Beispiel

Ein Abwasser, das 68 mg/l Kupfer, 42 mg/l Zink und 75 mg/l Arsen enthielt, wurde mit 1000 mg/l Dilauryldithiophosphorsäure als Fällmittel bzw. Flotationssammler behandelt. Nach der Flotation wurden 1,2 mg/l Kupfer, 1,5 mg/l Zink und weniger als 0,5 mg/l Arsen gemessen. Damit wurde eine Entfernung der Schwermetallionen von über 95% erreicht.

#### Patentansprüche

##### 1. Neue Dithiophosphorsäureester der Formel



worin R verzweigtes  $\text{C}_9-\text{C}_{18}$ -Alkyl oder verzweigtes  $\text{C}_9-\text{C}_{18}$ -Alkenyl, und M Wasserstoff, ein Natriumkation, Kaliumkation oder Ammonium und X eine Zahl von 0 bis 6, vorzugsweise 0 bis 4, bedeuten.

2. Fällung und Flotation von Schwermetallen aus Abwässer, dadurch gekennzeichnet, daß Dithiophosphorsäureester nach Anspruch 1 eingesetzt werden.

3. Fällung und Flotation von Schwermetallen aus Abwässer, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dithiophosphorsäureester nach Anspruch 1 eingesetzt wird, worin R ein  $\text{C}_9-\text{C}_{18}$ -Alkyl mit endständiger Verzweigung ist.

4. Fällung und Flotation von Schwermetallen aus Abwässer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 2 Mol Dithiophosphorsäureester pro Mol des Schwermetallkations eingesetzt werden. 5
5. Fällung und Flotation von Schwermetallen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen 3 und 10 Mol Dithiophosphorsäureester pro Mol des Schwermetallions eingesetzt werden. 10
6. Fällung und Flotation von Schwermetallen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein Schäumer eingesetzt wird. 15
7. Fällung und Flotation von Schwermetallen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Schäumer Cetylmethylammoniumbromid eingesetzt wird. 20
8. Fällung und Flotation von Schwermetallen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Anti-Schäumer eine Sulfonsäure oder eine Ölsäure verwendet wird. 25

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**